

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-011177

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

C08G 73/10
C07D307/89

(21)Application number : 11-182601

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 28.06.1999

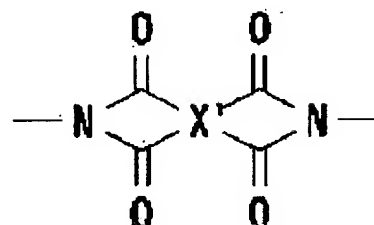
(72)Inventor : OKADA YOSHIFUMI
HARA MASAYUKI
NOJIRI HITOSHI

(54) NEW POLYIMIDE COMPOSITION AND NEW ACID DIANHYDRIDE USABLE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyimide having reduced water absorptivity by including a specific structure substituted with a substituent group having an alkyl group, or the like.

SOLUTION: This polyimide contains a structure of the formula (X1 is a tetravalent organic group having a substituent group R1AR2; A is a divalent linkage; R1 is a single bond or a 1-3C alkylene; R2 is a 1-25C alkyl, or the like; Y is a divalent organic group). The polyimide is obtained, for example, by heating and reacting an acid dianhydride having an alkyl group, or the like, [e.g. 2,5-(benzenecarboxylic-octane)-3,3',4,4'-tetracarboxylic dianhydride with an arbitrary diamine such as bis[4-(3-aminophenoxy)phenyl] sulfone to provide a polyamic acid, and subjecting the obtained polyamic acid to cyclodehydration. The acid dianhydride is previously synthesized by a method of heating and reacting cesium 2,5-dihydroxybenzoate, or the like, with bromooctane, or the like, in a nonprotonic polar solvent, and further reacting the product with trimellitic anhydride chloride.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

25.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-11177

(P2001-11177A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト [*] (参考)
C 0 8 G 73/10		C 0 8 G 73/10	4 C 0 3 7
C 0 7 D 307/89		C 0 7 D 307/89	Z 4 J 0 4 3

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平11-182601

(22) 出願日 平成11年6月28日 (1999.6.28)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 岡田 好史

滋賀県大津市比叡辻2-1-2-144

(72) 発明者 原 昌之

滋賀県大津市下阪本6丁目25-17-309

(72) 発明者 野尻 仁志

滋賀県大津市比叡辻2-1-2-135

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規ポリイミド組成物およびこれに使用される新規酸二無水物

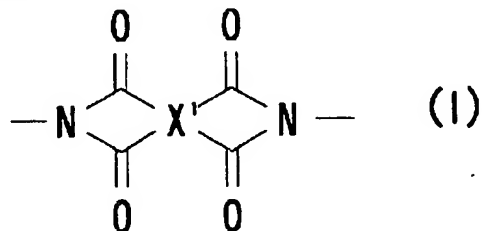
(57) 【要約】

2価の有機基である、ポリイミド。

【課題】 低減された吸水性を有する、アルキル基あるいはフルオロアルキル基を有する置換基で置換された新規なポリイミドを提供すること、ならびにこの新規ポリイミドの製造方法、および製造に使用する新規な酸二無水物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (I) で表される構造を含むポリイミドであって：

【化49】

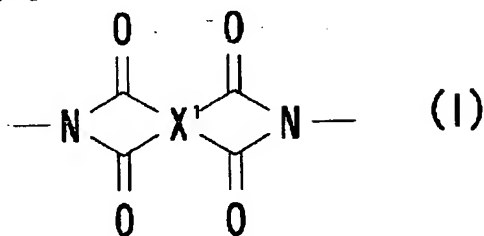


ここで、X¹は置換基—R¹A R²を有する4価の有機基であり；Aは2価の結合基であり；R¹は単結合、またはC1～C3のアルキレン基であり；R²はC1～C25のアルキル基またはフルオロアルキル基であり；Yは

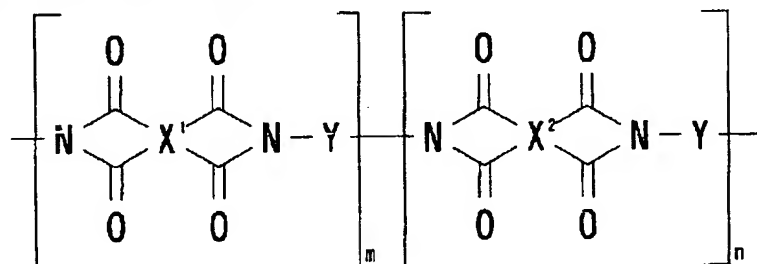
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 (I) で表される構造を含むポリイミドであって：

【化1】



ここで、X¹は置換基-R¹AR²を有する4価の有機基

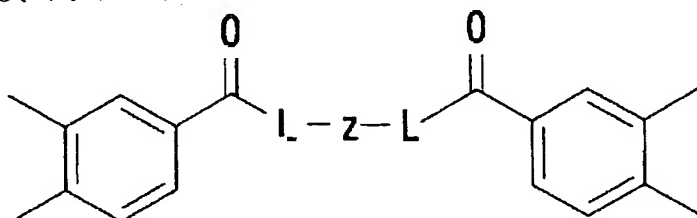


(II)

ここで、mは1以上の整数であり；nは0以上の整数であり；m/m+nは0.01以上であり；X²はX¹とは異なる4価の有機基であり；そして平均分子量が5000～1000000である、ポリイミド。

【請求項4】 前記X¹が下記一般式で表される、請求項1に記載のポリイミドであって：

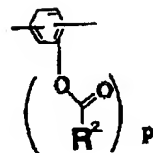
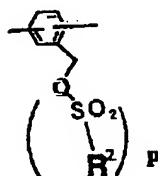
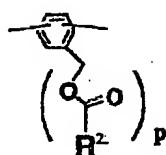
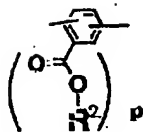
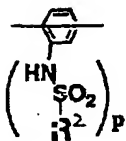
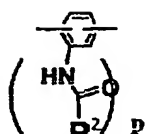
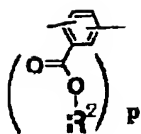
【化3】



ここで、Zは置換基-R¹AR²を有する2価の芳香族基または脂肪族基であり、Lは-O-または-NH-である、ポリイミド。

【請求項5】 前記Zが下記一般式のいずれかで表される、請求項4に記載のポリイミドであって：

【化4】



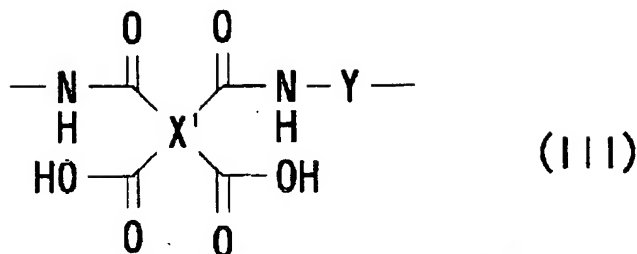
ここで、 $p=1\sim 4$ である、ポリイミド。

【請求項6】 前記Zが、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOR}^2)\text{CH}(\text{COOR}^2)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOR}^2)\text{CH}(\text{OCOR}^2)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOR}^2)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCOR}^2)\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCOR}^2)-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)-$ のいずれかである、請求項4に記載のポリイミド。

【請求項7】 請求項1から6のいずれか1項に記載のポリイミドを含む組成物。

【請求項8】 下記一般式(III)で表される構造を含むポリアミド酸であって：

【化5】



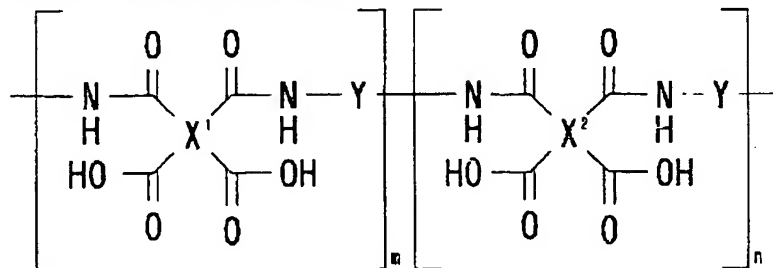
ここで、 X^1 は置換基 $-\text{R}^1\text{A}\text{R}^2$ を有する4価の有機基であり；Aは2価の結合基であり； R^1 は単結合、またはC1～C3のアルキレン基であり； R^2 はC1～C25のアルキル基またはフルオロアルキル基であり；Yは2価の有機基である、ポリアミド酸。

【請求項9】 前記Aがエステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合のいずれかである、請求項8に記載

のポリアミド酸。

【請求項10】 下記一般式(IV)で表される構造、または下記一般式(IV)で表される構造において一部のアミド酸部分が脱水縮合した構造を有するコポリマーである、請求項8に記載のポリアミド酸であって：

【化6】



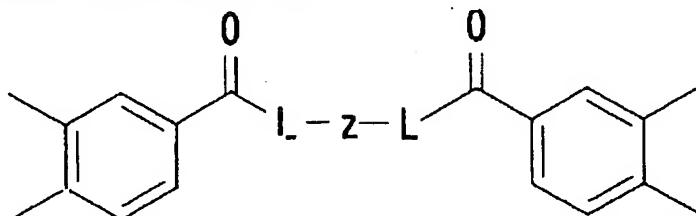
(IV)

ここで、 m は1以上の整数であり； n は0以上の整数で

あり； $m/m+n$ は0.01以上であり； X^2 は X^1 とは

異なる4価の有機基であり；そして平均分子量が5000～1000000である、ポリアミド酸。

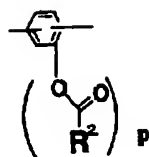
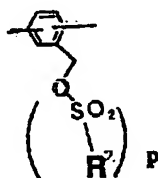
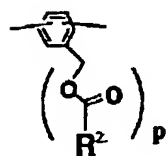
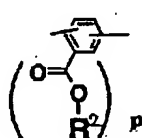
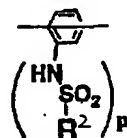
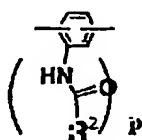
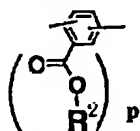
【請求項11】 前記X¹が下記一般式で表される、請



ここで、Zは置換基-R¹AR²を有する2価の芳香族基または脂肪族基であり、Lは-O-または-NH-である、ポリアミド酸。

【請求項12】 前記Zが下記一般式のいずれかで表される、請求項11に記載のポリアミド酸であって：

【化8】



求項8に記載のポリアミド酸であって：

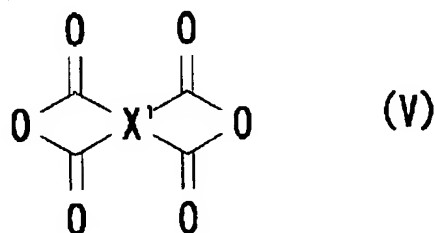
【化7】

ここで、p=1～4である、ポリアミド酸。

【請求項13】 前記Zが、-CH₂CH(COOR²)CH(COOR²)CH₂-, -CH₂CH(OCOR²)CH(OCOR²)CH₂-, -CH₂C(CH₂COOR²)₂CH₂-, -CH₂C(CH₂OCOR²)₂CH₂-, -CH(CH₂COOR²)CH(CH₂COOR²)-, -CH(CH₂COOR²)CH(CH₂OCOR²)-または-CH₂CH(CH₂COOR²)-のいずれかである、請求項11に記載のポリアミド酸。

【請求項14】 下記一般式(V)で表される構造を有する酸二無水物であって：

【化9】

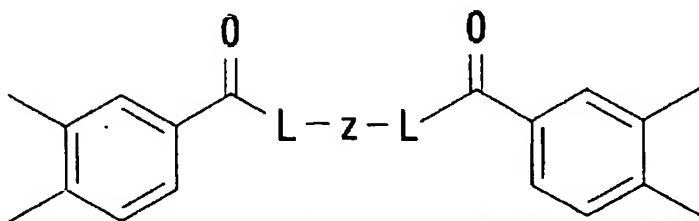


ここで、X¹は置換基-R¹AR²を有する4価の有機基であり；Aは2価の結合基であり；R¹は単結合、またはC1～C3のアルキレン基であり；そしてR²はC1～C25のアルキル基またはフルオロアルキル基である、酸二無水物。

【請求項15】 前記Aがエステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合のいずれかである、請求項14に記載の酸二無水物。

【請求項16】 前記X¹が下記一般式で表される、請求項14に記載の酸二無水物であって：

【化10】

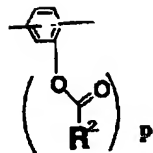
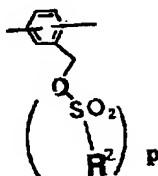
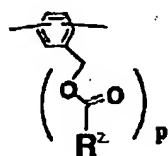
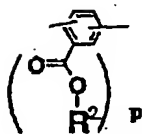
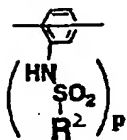
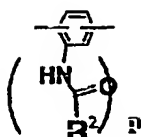
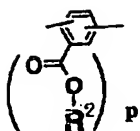


ここで、Zは置換基-R¹AR²を有する2価の芳香族基または脂肪族基であり、Lは-O-または-NH-である、酸二無水物。

【請求項17】 前記Zが下記一般式のいずれかで表さ

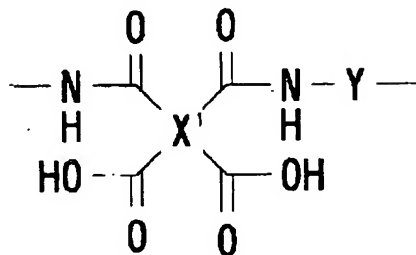
れる、請求項16に記載の酸二無水物であって：

【化11】



ここで、 $p=1\sim4$ である、酸二無水物。

【請求項18】 前記Zが、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOR}^2)-$



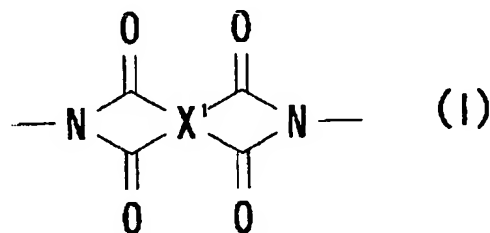
ここで、 X' は置換基 $-\text{R}^1\text{AR}^2$ を有する4価の有機基であり； A は2価の結合基であり； R^1 は単結合、または $\text{C}1\sim\text{C}3$ のアルキレン基であり； R^2 は $\text{C}1\sim\text{C}25$ のアルキル基またはフルオロアルキル基であり； Y は2価の有機基である、製造方法。

【請求項21】 ジヒドロキシベンゼン誘導体またはジアミノベンゼン誘導体、アルキル化剤および無水トリメリット酸誘導体を反応させる工程を含む、酸二無水物の製造方法であって、該酸二無水物は下記一般式(V)で表される構造を有し：

$\text{CH}(\text{COOR}^2)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOR}^2)\text{CH}(\text{OCOR}^2)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOR}^2)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCOR}^2)-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)-$ のいずれかで表される、請求項16に記載の酸二無水物。

【請求項19】 酸二無水物とジアミンとを反応させる工程を含む、ポリイミドの製造方法であって、該ポリイミドは下記一般式(I)で表される構造を含み：

【化12】



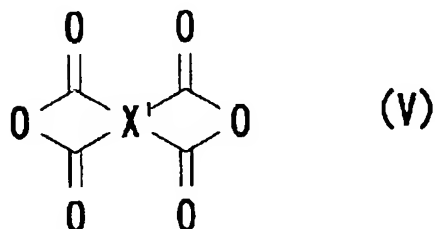
ここで、 X' は置換基 $-\text{R}^1\text{AR}^2$ を有する4価の有機基であり； A は2価の結合基であり； R^1 は単結合、または $\text{C}1\sim\text{C}3$ のアルキレン基であり； R^2 は $\text{C}1\sim\text{C}25$ のアルキル基またはフルオロアルキル基であり； Y は2価の有機基である、製造方法。

【請求項20】 酸二無水物とジアミンを反応させる工程を含む、ポリアミド酸の製造方法であって、該ポリアミド酸は下記一般式(III)で表される構造を含み：

【化13】

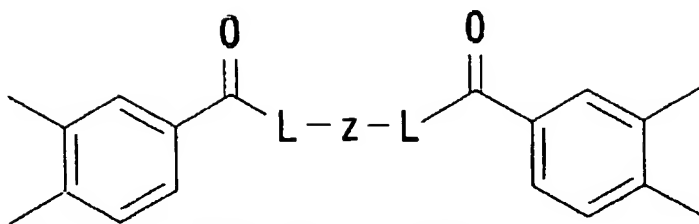
(III)

【化14】



ここで、 X' は下記一般式で表され；

【化15】



Zは置換基- R^1AR^2 を有する2価の芳香族基または脂肪族基であり；Lは-O-または-NH-であり；Aは2価の結合基であり； R^1 は単結合、またはC1～C3のアルキレン基であり；そして R^2 はC1～C25のアルキル基またはフルオロアルキル基である、製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポリイミド、その中間体である新規なポリアミド酸およびその製造方法、ならびにこの新規なポリイミドの製造に使用する新規な酸二無水物に関する。詳しくは、アルキル基あるいはフルオロアルキル基を有する置換基で置換された酸二無水物に由来するモノマー単位を分子中に導入することによって得られる新規なポリイミドおよび新規なポリアミド酸、ならびに当該酸二無水物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリイミドは、種々の有機ポリマーの中でも耐熱性に優れているため、宇宙、航空分野から電子通信分野、OA機器分野など幅広く用いられている。特に最近では、単に耐熱性に優れているだけでなく、用途に応じて種々の性能を併せ持つポリイミドが望まれている。

【0003】一般にポリイミドは、イミド環のC=OとN間の分極が大きいため、比較的吸水性が高い。吸水性を低減させることは、従来のポリイミドを改良する上での一つの課題となっている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ポリイミドの吸水性を低減させる一つの方法として、アルキル基およびフルオロアルキル基を導入する方法が、特開昭57-143329、特開昭61-57620、特開平2-225522、特開平4-73333、特開平4-100020等に開示されている。これは、アルキル基あるいはフルオロアルキル基を有するジアミンを使用することにより、これらの置換基をポリイミドに導入したものである。しかし、従来、アルキル基あるいはフルオロアルキル基を酸二無水物に導入し、これをジアミンと反応させて得られるポリイミドは報告されていない。これは、アルキル基あるいはフルオロアルキル基を有する酸二無水物自体が知られていないためと考えられる。

【0005】本発明者らは、鋭意検討の結果、アルキル基あるいはフルオロアルキル基を有する置換基が導入された酸二無水物、およびこれを使用した新規なポリイミドの製造方法を見出し、これらの知見に基づいて本発明

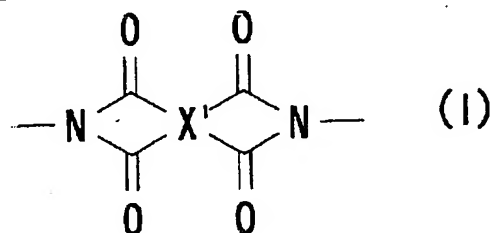
を完成した。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明のポリイミドは、下記一般式(I)で表される構造を含むポリイミドであって：

【0007】

【化16】



【0008】ここで、 X^1 は置換基- R^1AR^2 を有する4価の有機基であり；Aは2価の結合基であり； R^1 は単結合、またはC1～C3のアルキレン基であり； R^2 はC1～C25のアルキル基またはフルオロアルキル基であり；Yは2価の有機基である。

【0009】用語「有機基」は、有機化合物の一部であり、結合可能な部位（この部位の数が価数として表される）を有する基を表す。有機基は、芳香族基または脂肪族基を含み得、好ましくは、結合可能な部位の少なくとも一部を芳香族炭素上に有する。有機基の大きさは特に限定されないが、その炭素数の合計は、代表的にはC15～C74、好ましくはC19～C59、より好ましくはC26～C46である。

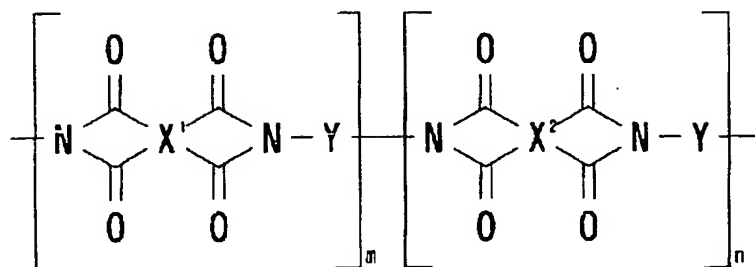
【0010】用語「結合基」は、必要に応じて水素原子と、炭素原子と、酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子の少なくとも1種と、から構成される2価の官能基であって、結合可能な部位の少なくとも一方をヘテロ原子上に有する基を表す。

【0011】一つの実施態様において、Aはエステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合のいずれかである。エステル結合は、オキソ酸とアルコールの脱水縮合で形成される基である。例えば、カルボン酸エステルの場合、-COO-または-OCO-であり得る。他のオキソ酸エステルも同様である。アミド結合は、-NH-CO-または-CO-NH-であり得る。スルホンアミド結合は、-NH-SO₂-または-SO₂-NH-であり得る。

【0012】一つの実施態様において、ポリイミドは下記一般式(II)で表される構造を有するコポリマーであって：

【0013】

【化17】



(11)

【0014】ここで、 m は1以上の整数であり； n は0以上の整数であり； $m/m+n$ は0.01以上であり； X^2 は X^1 とは異なる4価の有機基であり；そして平均分子量が5000～1000000である。

【0015】 m および n は、コポリマー分子中に存在するイミド単位の数それぞれを表し、 $m/m+n$ は X^1 を有するイミド単位の存在比を表す。 $m/m+n$ は、好ましくは0.01～1であり、より好ましくは0.1～1、さらに好ましくは0.2～1である。

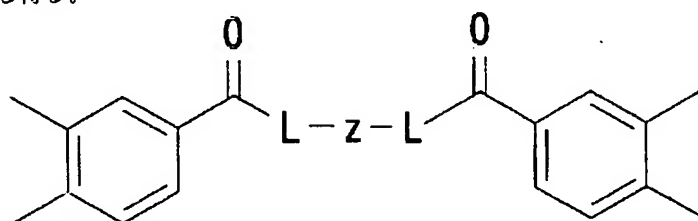
【0016】 X^1 、 X^2 、および Y は、ポリマー1分子中にそれぞれ複数種類存在し得る。

【0017】本明細書で使用される用語「平均分子量」は、ゲルろ過クロマトグラフィー（GPC）により測定される重量平均分子量を表す。好ましくは3000～1000000であり、より好ましくは10000～500000、さらに好ましくは20000～300000である。

【0018】一つの実施態様において、 X^1 は下記一般式で表され：

【0019】

【化18】



【0020】ここで、 Z は置換基 $-R^1AR^2$ を有する2価の芳香族基または脂肪族基であり、 L は $-O-$ または $-NH-$ である。

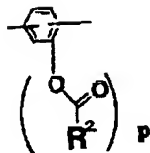
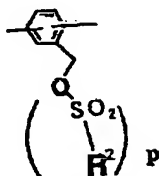
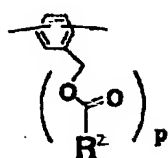
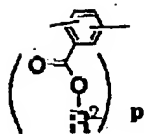
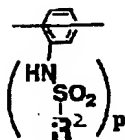
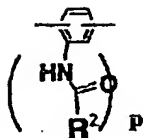
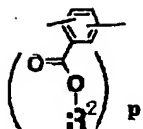
【0021】用語「芳香族基」は、少なくとも1つの芳香族環を含む基（例えば、アリール基、ヘテロアリール基およびアリールアルキル基など）を表す。その炭素数の合計は、代表的にはC15～C74、好ましくはC19～C59、より好ましくはC26～C46である。

【0022】用語「脂肪族基」は、脂肪族部分を有し、芳香族環を含まない基を表す。代表的にはC1～C60、好ましくはC5～C45、より好ましくはC12～C32である。

【0023】一つの実施態様において、 Z は下記一般式のいずれかで表され：

【0024】

【化19】



【0025】ここで、 $p=1\sim4$ である。

【0026】Zを表す上記一般式は全て、芳香族環上の任意の2つの部位で結合可能であることを示す。 p は好ましくは1～3である。

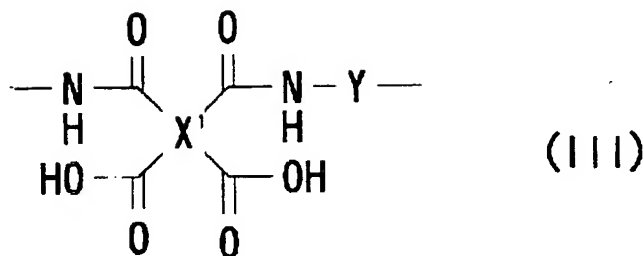
【0027】一つの実施態様において、Zは、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOR}^2)\text{CH}(\text{COOR}^2)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOR}^2)\text{CH}(\text{OCOR}^2)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOR}^2)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCOR}^2)-$ または $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)-$ のいずれかである。

【0028】本発明のポリイミドは組成物は、上記ポリイミドのいずれかを含む組成物である。この組成物は、例えば、ポリイミドを溶解または均一に分散し得る任意の液体または粉体の希釈媒体を含有し得る。

【0029】本発明のポリアミド酸は、下記一般式 (I) で表される構造を含み：

【0030】

【化20】



【0031】ここで、 X^1 は置換基 $-\text{R}^1\text{A}\text{R}^2$ を有する4価の有機基であり；Aは2価の結合基であり； R^1 は単結合、またはC1～C3のアルキレン基であり； R^2 はC1～C25のアルキル基またはフルオロアルキル基であり；Yは2価の有機基である。

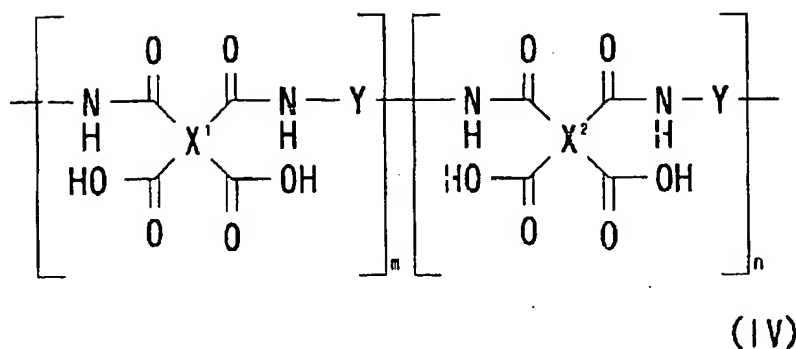
【0032】一つの実施態様において、Aはエステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合のいずれかであ

る。

【0033】一つの実施態様において、ポリアミド酸は下記一般式 (IV) で表される構造、または下記一般式 (IV) で表される構造において一部のアミド酸部分が脱水縮合した構造を有するコポリマーであって：

【0034】

【化21】

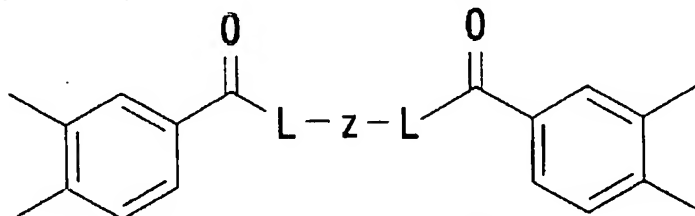


【0035】ここで、 m は1以上の整数であり； n は0以上の整数であり； m/n は0.01以上であり； X^2 は X^1 とは異なる4価の有機基であり；そして平均分子量が5000～1000000である。

【0036】一つの実施態様において、 X^1 は下記一般式で表され：

【0037】

【化22】

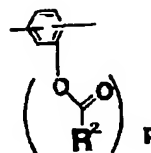
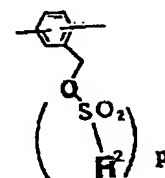
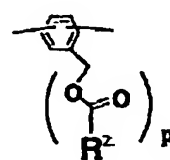
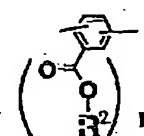
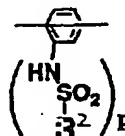
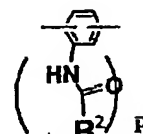
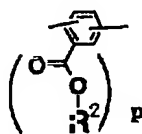


【0038】ここで、 Z は置換基 $-R^1AR^2$ を有する2価の芳香族基または脂肪族基であり、 L は $-O-$ または $-NH-$ である。

【0039】一つの実施態様において、 Z は下記一般式のいずれかで表され：

【0040】

【化23】



【0041】ここで、 $p=1\sim4$ である。

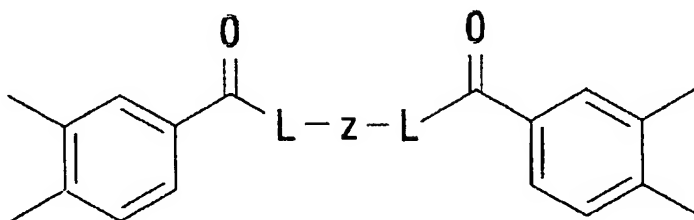
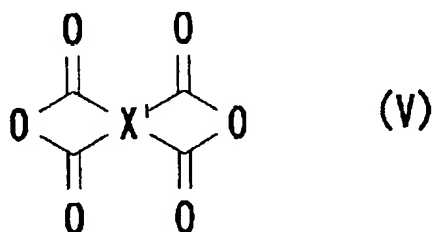
【0042】一つの実施態様において、 Z は、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOR}^2)\text{CH}(\text{COOR}^2)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOR}^2)\text{CH}(\text{OCOR}^2)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2$

$C(CH_2COOR^2)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(CH_2COOR^2)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2COOR^2)CH(CH_2COOR^2)-$ 、 $-CH(CH_2COOR^2)CH(CH_2OCOR^2)-$ または $-CH_2CH(CH_2COOR^2)-$ のいずれかである。

【0043】本発明の酸二無水物は、下記一般式(V)で表される構造を有し：

【0044】

【化24】



【0049】ここで、Zは置換基 $-R^1AR^2$ を有する2価の芳香族基または脂肪族基であり、Lは $-O-$ または $-NH-$ である。

【0050】一つの実施態様において、Zは下記一般式のいずれかで表され：

【0051】

【化26】

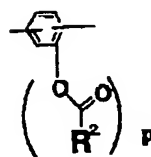
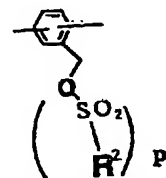
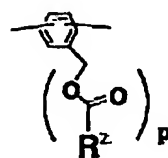
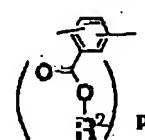
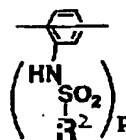
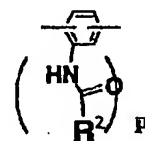
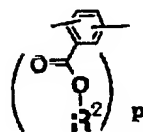
【0045】ここで、 X^1 は置換基 $-R^1AR^2$ を有する4価の有機基であり；Aは2価の結合基であり； R^1 は単結合、またはC1～C3のアルキレン基であり；そして R^2 はC1～C25のアルキル基またはフルオロアルキル基である。

【0046】一つの実施態様において、Aはエステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合のいずれかである。

【0047】一つの実施態様において、 X^1 は下記一般式で表され：

【0048】

【化25】



【0052】ここで、 $p=1\sim4$ である。

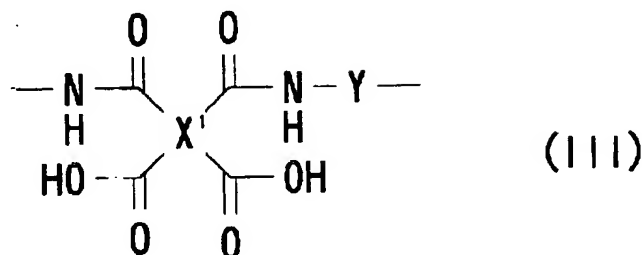
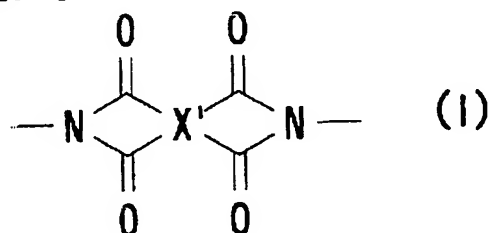
【0053】一つの実施態様において、Zは、 $-CH_2CH(COOR^2)CH(COOR^2)CH_2-$ 、 $-CH_2$

CH(OCOR²)CH(OCOR²)CH₂-, -CH₂C(CH₂COOR²)₂CH₂-, -CH₂C(CH₂OCOR²)₂CH₂-, -CH(CH₂COOR²)CH(CH₂COOR²)-, -CH(CH₂COOR²)CH(CH₂OCOR²)-または-CH₂CH(CH₂COOR²)-のいずれかで表される。

【0054】本発明の方法は、酸二無水物とジアミンとを反応させる工程を含む、ポリイミドの製造方法であって、該ポリイミドは下記一般式(I)で表される構造を含む：

【0055】

【化27】

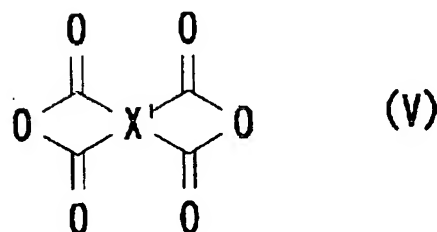


【0059】ここで、X'は置換基-R¹AR²を有する4価の有機基であり；Aは2価の結合基であり；R¹は単結合、またはC1~C3のアルキレン基であり；R²はC1~C25のアルキル基またはフルオロアルキル基であり；Yは2価の有機基である。

【0060】本発明の方法は、ジヒドロキシベンゼン誘導体またはジアミノベンゼン誘導体、アルキル化剤および無水トリメリット酸誘導体を反応させる工程を含む、酸二無水物の製造方法であって、該酸二無水物は下記一般式(V)で表される構造を有し：

【0061】

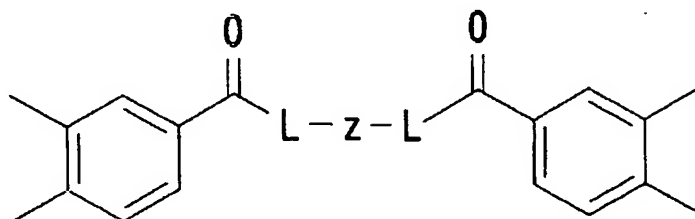
【化29】



【0062】ここで、X'は下記一般式で表され；

【0063】

【化30】



【0064】Zは置換基-R¹AR²を有する2価の芳香族基または脂肪族基であり；Lは-O-または-NH-であり；Aは2価の結合基であり；R¹は単結合、またはC1~C3のアルキレン基であり；そしてR²はC1~C25のアルキル基またはフルオロアルキル基である。

【0065】新規ポリイミドに関する本発明の要旨とするところは、アルキル基あるいはフルオロアルキル基を有する置換基で置換された酸二無水物およびその利用にある。

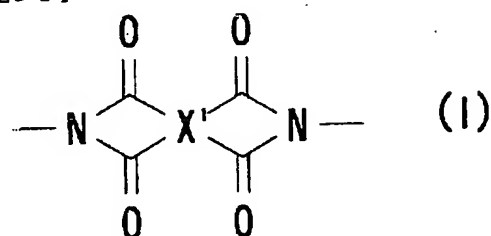
【0066】

【発明の実施の形態】本発明にかかる新規ポリイミド

は、下記一般式 (I) で表される構造を含むポリイミドであって：

【0067】

【化31】

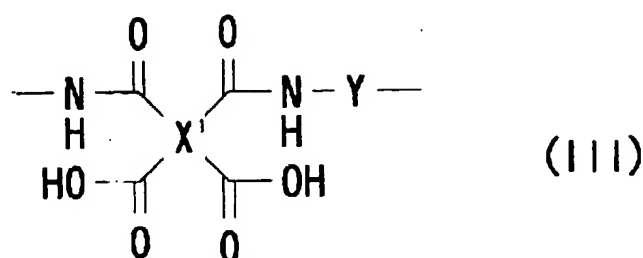


【0068】ここで、X'は置換基-R¹AR²を有する4価の有機基であり；Aは2価の結合基であり；R¹は単結合、またはC1～C3のアルキレン基であり；R²はC1～C25のアルキル基またはフルオロアルキル基であり；Yは2価の有機基である。

【0069】本発明にかかる新規ポリアミド酸は、下記一般式 (III) で表される構造を含むポリアミド酸であって：

【0070】

【化32】

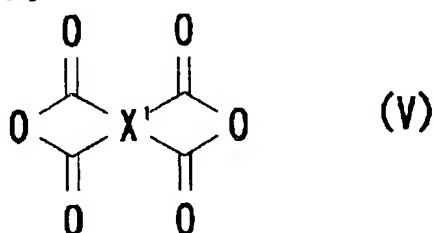


【0071】ここで、X'は置換基-R¹AR²を有する4価の有機基であり；Aは2価の結合基であり；R¹は単結合、またはC1～C3のアルキレン基であり；R²はC1～C25のアルキル基またはフルオロアルキル基であり；Yは2価の有機基である。

【0072】本発明にかかる新規酸二無水物は、下記一般式 (V) で表される構造を有する酸二無水物であって：

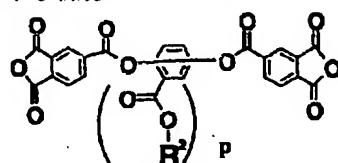
【0073】

【化33】



【0074】ここで、X'は置換基-R¹AR²を有する4価の有機基であり；Aは2価の結合基であり；R¹は単結合、またはC1～C3のアルキレン基であり；そしてR²はC1～C25のアルキル基またはフルオロアルキル基である。

【0075】次に本発明にかかる新規ポリイミドについて



一般式 (2-1)

【化35】

て、具体的な構造を挙げて実施の形態の例について説明するが、酸二無水物残基の側鎖にアルキル基あるいはフルオロアルキル基を有するポリイミド組成物であれば特に構造は限定されない。

【0076】本発明にかかるポリイミドの具体的な製造方法の例として、1) アルキル基あるいはフルオロアルキル基を有する酸二無水物を予め合成し、これを任意のジアミンと反応させてポリアミド酸としたあとで、脱水閉環してポリイミドを得る方法、および、2) 任意のジアミン1当量を、無水トリメリット酸クロライド2当量とあるいは縮合剤の存在下で無水トリメリット酸2当量と反応させてジカルボン酸とし、これをアルキル基あるいはフルオロアルキル基を有するジアミンと反応させてポリイミドを得る方法がある。

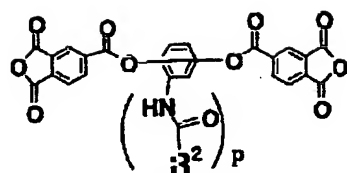
【0077】最初に、1) アルキル基あるいはフルオロアルキル基を有する酸二無水物を予め合成し、任意のジアミンと反応させてポリアミド酸としたあとで、脱水閉環してポリイミドとする方法を説明する。

【0078】一般式 (I) の新規ポリイミドの原料として用いられる酸二無水物は、次の一般式 (2-1) (2-2) (2-3)：

【0079】

【化34】

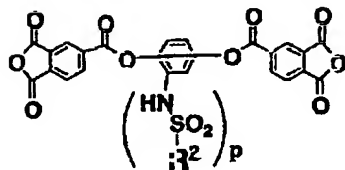
【0080】



一般式 (2-2)

【0081】

【化36】



一般式 (2-3)

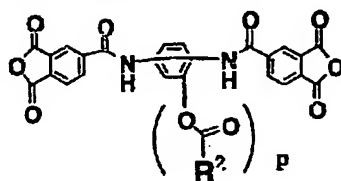
【0082】(ここでp=1~4を示す)であり得る。

(2-5) (2-6) (2-7) :

【0083】また、一般式 (I) の新規ポリイミドの原料として用いられる酸二無水物は、一般式 (2-4)

【0084】

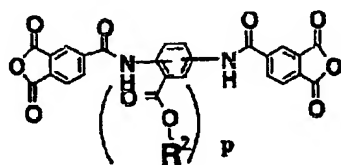
【化37】



一般式 (2-4)

【0085】

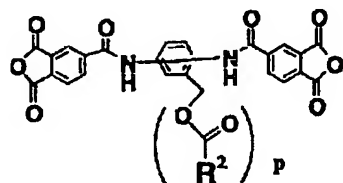
【化38】



一般式 (2-5)

【0086】

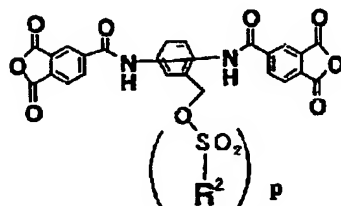
【化39】



一般式 (2-6)

【0087】

【化40】



一般式 (2-7)

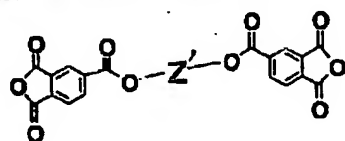
【0088】(ここでp=1~4を示す)であり得る。

8)

【0089】またさらに、一般式 (I) の新規ポリイミドの原料として用いられる酸二無水物は、一般式 (2-

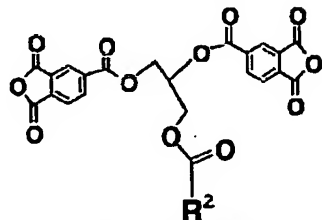
【0090】

【化41】



一般式 (2-8)

【0091】(式中 Z' は、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOR}^2)\text{CH}(\text{COOR}^2)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOR}^2)\text{CH}(\text{OCOR}^2)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOR}^2)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)-$ 、または $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOR}^2)\text{CH}(\text{CH}_2\text{OCO}$



【0094】(ここで $p=1\sim 4$ を示す)であり得る。

【0095】本発明における R^1 について説明する。置換基 $-R^1\text{AR}^2$ が脂肪族炭素に結合するとき、 R^1 は単結合またはアルキレン基であり、好ましくは単結合またはメチレン基である。置換基 $-R^1\text{AR}^2$ が芳香族炭素に結合するとき、定義上、 R^1 は常に単結合であるとする。

【0096】本発明における R^2 、すなわち $C1\sim C25$ のアルキル基あるいはフルオロアルキル基について説明する。 $C1\sim C25$ のアルキル基とは、 $-\text{C}_h\text{H}_{2h+1}$ (但し $h=1\sim 25$)であり、 $C1\sim C25$ のフルオロアルキル基とは、 $-\text{C}_i\text{H}_j\text{F}_k$ (但し $i=1\sim 25$ 、 $j+k=2i+1$)である。

【0097】アルキル基あるいはフルオロアルキル基の炭素数についてであるが、低吸水性を発現させるためには、ある程度の炭素数が必要である。また、炭素数が大きすぎれば、ポリイミドの前駆体であるアミド酸を合成する際に用いる溶媒に溶けにくくなることや、蟻状になり取り扱いが困難になる。よって、用いられる炭素数は、 $1\sim 25$ 、望ましくは $3\sim 20$ 、さらに望ましくは、 $5\sim 18$ である。アルキル基の例としては、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等炭素数 $C5\sim C18$ のアルキル基が好ましい。

【0098】 R^2 がフルオロアルキル基である場合、 $-\text{C}_i\text{H}_j\text{F}_k$ において $k\geq 1$ 、 $j\geq 0$ 、 $j+k$ は好ましくは $3\sim 51$ 、より好ましくは $7\sim 41$ 、さらに好ましくは $11\sim 37$ である。フルオロアルキル基の例としては、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_{14}\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ 、 $-(\text{CF}_2)_{16}\text{CF}_3$ が好ましく、炭素数が $1\sim 25$ 、好ましくは $3\sim 20$ 、さらに好ましくは $5\sim 18$ である。

【0099】次に新規酸二無水物の具体的な製造方法について例示する。

【0100】まず、前記一般式(2-1)で表される新規酸二無水物の製造方法を例示する。

【0101】ジヒドロキシベンゼンカルボン酸のアルカリ金属塩($\text{Li}\cdot\text{Na}\cdot\text{K}\cdot\text{Rb}\cdot\text{Cs}\cdot\text{Fr}$)と R^2-Q' (式中 Q' はフッ素以外のハロゲンを示す)を非

R^2)-である。

【0092】さらに、一般式(1)の新規ポリイミドの原料として用いられる酸二無水物は、一般式(2-9)：

【0093】

【化42】

一般式(2-9)

プロトン性の極性溶媒で加熱反応させることにより、

$(\text{HO})_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOR}^2$ を得ることができる。これを2倍モルの無水トリメリット酸クロライドと、あるいは縮合剤の存在下で2倍モルの無水トリメリット酸と反応させることにより、一般式(2-1)で表される新規酸二無水物を得ることができる。またジヒドロキシベンゼンカルボン酸の替わりに、ジヒドロキシベンゼンジカルボン酸、ジヒドロキシベンゼントリカルボン酸、またはジヒドロキシベンゼンテトラカルボン酸を用いれば、一般式(2-1)における $p=2\sim 4$ に相当する化合物がそれぞれ得られる。

【0102】一般式(2-2)で表される新規酸二無水物の製造方法を例示する。

【0103】ジヒドロシアンノベンゼンを、 $R^2\text{COCl}$ と、あるいは縮合剤の存在下で $R^2\text{OOH}$ と反応させることにより、 $(\text{HO})_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{NHCOR}^2$ を得ることができる。これを2倍モルの無水トリメリット酸クロライドと、あるいは縮合剤の存在下で2倍モルの無水トリメリット酸と反応させることにより、一般式(2-2)で表される新規酸二無水物を得ることができる。またジヒドロシアンノベンゼンの替わりにジヒドロシアミノベンゼン、ジヒドロシトリアミノベンゼン、またはジヒドロシテトラアミノベンゼンを用いれば、一般式(2-2)における $p=2\sim 4$ に相当する化合物がそれぞれ得られる。

【0104】次に一般式(2-3)で表される新規酸二無水物の製造方法を例示する。

【0105】一般式(2-2)で用いた $R^2\text{COC l}$ の替わりに $R^2\text{SO}_2\text{C l}$ を用いて同様の方法で行えば、一般式(2-3)に相当する化合物が得られる。

【0106】一般式(2-4)で表される新規酸二無水物の製造方法を例示する。

【0107】ジアミノジヒドロキシベンゼンと2倍モルのトリメリット酸クロライドとを反応させた後、 $R^2\text{COC l}$ と反応させることにより、一般式(2-4)で表される新規酸二無水物を得ることができる。またジアミノジヒドロキシベンゼンやジアミノトリヒドロキシベンゼンやジアミノテトラヒドロキシベンゼンを用いれば、

一般式(2-4)における $p=2\sim 4$ に相当する化合物がそれぞれ得られる。

【0108】一般式(2-5)で表される新規酸二無水物の製造方法を例示する。

【0109】ジアミノベンゼンカルボン酸のアルカリ金属塩($\text{Li} \cdot \text{Na} \cdot \text{K} \cdot \text{Rb} \cdot \text{Cs} \cdot \text{Fr}$)と $\text{R}^2-\text{Q}'$ (式中 Q' はフッ素以外のハロゲンを示す)を非プロトン性の極性溶媒で加熱反応させることにより、 $(\text{H}_2\text{N})_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{COOR}^2$ を得ることができる。これを2倍モルの無水トリメリット酸クロライドと、あるいは縮合剤の存在下で2倍モルの無水トリメリット酸と反応させることにより、一般式(2-5)で表される新規酸二無水物を得ることができる。またジアミノベンゼンカルボン酸の替わりに、ジアミノベンゼンジカルボン酸、ジアミノベンゼントリカルボン酸、またはジアミノベンゼンテトラカルボン酸を用いれば、一般式(2-5)における $p=2\sim 4$ に相当する化合物がそれぞれ得られる。

【0110】一般式(2-6)で表される新規酸二無水物の製造方法を例示する。

【0111】ジアミノベンジルアルコールと2倍モルのトリメリット酸クロライドとを反応させた後、 R^2COCl を反応させることにより、一般式(2-6)で表される新規酸二無水物を得ることができる。またジアミノベンジルアルコールの替わりに $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ 、または $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6(\text{CH}_2\text{OH})_4$ を用いれば、一般式(2-6)における $p=2\sim 4$ に相当する化合物がそれぞれ得られる。

【0112】次に一般式(2-7)で表される新規酸二無水物の製造方法を例示する。

【0113】一般式(2-6)で用いた R^2COCl の替わりに $\text{R}^2\text{SO}_2\text{Cl}$ を用いて同様の方法で行えば、一般式(2-7)に相当する化合物が得られる。

【0114】次に一般式(2-8)で表される新規酸二無水物の製造方法を例示する。

【0115】 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{Q}$ (Q はハロゲンを示す)と R^2COOH のアルカリ金属塩を非プロトン性の極性溶媒で加熱反応させることにより、 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-\text{OCOR}^2$ を得ることができる。これを、2倍モルの無水トリメリット酸クロライドと、あるいは縮合剤の存在下で2倍モルの無水トリメリット酸と反応させることにより、一般式(2-8)で表される新規酸二無水物を得ることができる。

【0116】次に一般式(2-9)で表される新規酸二無水物の製造方法を例示する。

【0117】例えば、 $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Q})_2$ (Q はハロゲンを示す)と R^2COOH のアルカリ金属塩を非プロトン性の極性溶媒で加熱反応させることにより、 $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOR}^2)_2$ を得る。こ

れを、2倍モルの無水トリメリット酸クロライドと、あるいは縮合剤の存在下で2倍モルの無水トリメリット酸と反応させることにより、一般式(2-9)で表される新規酸二無水物を得ることができる。同様に $(\text{HOCH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{Q})_2$ を $\text{HO}-\text{CH}_2\text{CHQCHQCH}_2-\text{OH}$ 、または $\text{QCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Q}$ に替えて同様に行えば、それぞれ相当する構造の酸二無水物を得ることができる。

【0118】また、 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、または $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{COOH})$ のアルカリ金属塩を非プロトン性の極性溶媒で加熱反応させ、次いで2倍モルの無水トリメリット酸クロライドと、あるいは縮合剤の存在下で2倍モルの無水トリメリット酸と反応させることにより、一般式(2-9)で表される新規酸二無水物を得ることができる。

【0119】上記反応で得られる一般式(2-1)～(2-9)で表される酸二無水物は新規ポリイミドのモノマーとして特に有用なものの例である。一般式(V)で表される他の酸二無水物も、上記のいずれかの方法に準じて、公知の原料化合物および反応を組み合わせることにより、得ることができる。

【0120】次にポリアミド酸を経由してポリイミドを合成する方法を例示する。

【0121】上記で得られた一般式(2-1)～(2-9)で表される新規酸二無水物と、ジアミンを有機極性溶媒中で反応させ、ポリアミド酸とし、熱的にあるいは化学的にイミド化することにより、ポリイミドを得ることができる。

【0122】上記反応において酸二無水物は、単独で、または2種以上の酸二無水物の混合物を用いてもよい。同様に上記反応においてジアミンもまた、単独で、または2種以上のジアミン混合物を用いてもよい。

【0123】ここで言う、熱的にイミド化する方法とは、ポリアミド酸を単に加熱することにより、ポリイミドとする方法のことである。

【0124】化学的にイミド化する方法とは、ポリアミド酸重合体またはその溶液に化学量論量以上の脱水剤と塩基性触媒を加え、加熱することによりイミド化する方法である。

【0125】ここで言う脱水剤としては、例えば無水酢酸等の脂肪酸無水物、芳香族酸無水物などが挙げられる。また塩基性触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪酸第3級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の複素環式第3級アミン類などが挙げられる。

【0126】ポリアミド酸の平均分子量は5000～100000であることが望ましい。平均分子量が5000未満では、生成したポリイミドの分子量が低くな

り、そのポリイミドをそのまま光反応性樹脂として用いると、樹脂が脆くなるという問題があり、好ましくない。一方、1000000を越えるとポリアミド酸ワニスの粘度が高くなりすぎ取扱いが難しくなるという問題があり好ましくない。

【0127】ここで該ポリアミド酸の生成反応に使用される有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N、N-ジメチルアセトアミド、N、N-ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N-メチル-2-ピロリドン、N-ビニル-2-ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o-、m-、またはp-クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ-ブチロラクトンなどをあげることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の一部使用も可能である。

【0128】本発明にかかるアルキル基あるいはフルオロアルキル基を有するポリイミドの合成には、本発明にかかる一般式(2-1)～(2-9)で表される酸二無水物に加えて、他の酸二無水物を併せて用いることができる。本発明にかかる一般式(2-1)～(2-9)で表される酸二無水物が、全酸二無水物量の1%以上含まれればよい。

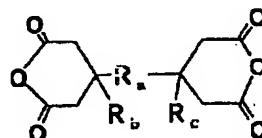
【0129】用いられる他の酸二無水物としては、酸二無水物であれば特に限定されないが、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,3-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3,5,6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸二無水物、ビスクロ[2,2,2]-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸、二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルスルフォンテトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカル

ボン酸二無水物、1,2,3,4-フランテトラカルボン酸二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフォン二無水物、4,4'-ビス(3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、3,3',4,4'-パーフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルエーテル二無水物、ビス(トリフェニルフタル酸)-4,4'-ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物；1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、および1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-8-メチル-5-(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)-ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン等を挙げることができる。

【0130】用いられる他の酸二無水物のさらなる例として、例えば下記一般式(3)：

【0131】

【化43】

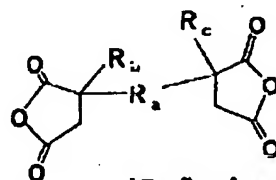


一般式(3)

【0132】(式中R_aは芳香環を有する2価の有機基を示し、R_bおよびR_cはそれぞれ水素原子またはアルキル基を示す)、および下記一般式(4)：

【0133】

【化44】



一般式(4)

【0134】(式中R_a、R_bおよびR_cはそれぞれ上記の定義と同様である)で表わされる化合物等の芳香環を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができる。

【0135】これらの酸無水物は、単独で、または2種以上組み合わせて用いることができる。

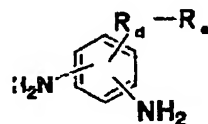
【0136】また、このポリイミドに用いられるジアミンは、桂皮酸骨格を有するジアミンの他に種々ジアミンを用いることができる。ジアミンであれば特に限定されないが、例えば、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノフェニルエタン、4, 4'-ジアミノフェニルエーテル、4, 4'-ジジアミノフェニルスルフィド、4, 4'-ジジアミノフェニルスルホン、1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、5-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、6-アミノ-1-(4'-アミノフェニル)-1, 3, 3-トリメチルインダン、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-3'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 5-ジアミノ-4'-トリフルオロメチルベンズアニリド、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 7-ジアミノフルオレン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)、2, 2', 5, 5'-テトラクロロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジクロロ-4, 4'-ジアミノ-5, 5'-ジメトキシビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4, 4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1, 3'-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4, 4'-(p-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、4, 4'-(m-フェニレンイソプロピリデン)ビスアニリン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス[4-(4-アミノ-2-トリフルオロメチル)フェノキシ]オクタフルオロビフェニル等の芳香族ジアミン；ジアミノテトラフェニルチオフェン等の芳香環に結合された2個のアミノ基と当該アミノ基の窒素原子以外のヘテロ原子を有する芳香族ジアミン；1, 1-メタキシリレンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4, 4-ジアミノヘプタメチレンジアミン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、イソフォロンジアミン、テトラヒドロジシクロペンタジエニレンジアミン、ヘキサヒドロ-4, 7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6, 2, 1, 02, 7]-ウンデシ

レンジメチルジアミン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)等の脂肪族ジアミンおよび脂環式ジアミン等が挙げられる。

【0137】用いられるジアミンのさらなる例として、例えば下記一般式(5)：

【0138】

【化45】

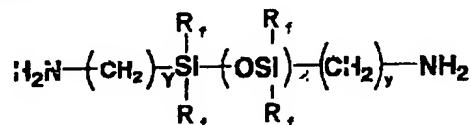


一般式(5)

【0139】で表わされるモノ置換フェニレンジアミン類(式中Rdは、-O-, -COO-, -OCO-, -CONH-および-CO-から選ばれる2価の有機基を示し、Reはステロイド骨格を有する1価の有機基を示す)、および下記一般式：

【0140】

【化46】



【0141】(Rfは炭素数1~12の炭化水素基を示し、yは1~3の整数であり、zは1~20の整数である)で表わされる化合物等を挙げることができる。

【0142】また、2'-(3, 5-ジアミノベンゾエート)-カルコン、7'-(3, 5-ジアミノベンゾエート)-クマリン、(3, 5-ジアミノベンゾエート)-桂皮酸、クマリン-3-カルボキシレート-(3, 5-ジアミノベンジル)、クマリン-3-カルボキシレート-1-(3, 5-ジアミノフェニルエステル)、1-(3, 5-ジアミノフェノキシ)-2-(クマリン-3-カルボキシレート)エタン、1-(3, 5-ジアミノフェノキシ)-2-(α-ピロン-5-カルボキシレート)エタン、3-(3, 5-ジアミノベンゾエート)-プロピオネート-(2-カルコン)、1-(3, 5-ジアミノベンゾエート)-2-(クマリン-3-カルボキシレート)エタン、1-(3, 5-ジアミノフェニル)-クマリン-3-カルボキシアミド、3, 5-ジアミノベンジルシンナメート、3, 5-ジアミノフェニルシンナメート、2-(2, 4-ジアミノフェノキシ)エチル-1-シンナメート、2-(2, 4-ジアミノフェノキシ)エチル-1-シンナメート、2-(3, 5-ジアミノ安息香酸)プロピル-1-シンナメート、(4'-アミノフェニル)-4-アミノシンナメート、(3-アミノフェニル)-3-アミノシンナメート、1'-アミノ-2'-ナフチル-(3-アミノシンナメート)、1, 3-ビス(4-アミノ桂皮酸)ベンゼン、1, 2-ビス

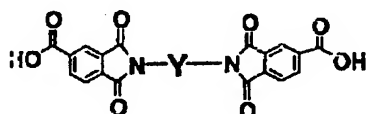
(4-アミノ桂皮酸) エチル等の感光基を有するジアミンをあげることができる。これらのジアミン化合物は単独または2種以上組み合わせて用いることができる。

【0143】以下に、本発明にかかるポリイミド製造方法の別の例として、2) 任意のジアミン1当量を、無水トリメリット酸クロライド2当量とあるいは縮合剤の存在下で無水トリメリット酸2当量と反応させてジカルボン酸とし、これをアルキル基あるいはフルオロアルキル基を有するジアミンと反応させてポリイミドを得る方法について例示する。

【0144】任意のジアミン ($H_2N-Y-NH_2$) と無水トリメリット酸とを反応させ、脱水閉環して、下式で表されるジカルボン酸を得る。

【0145】

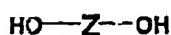
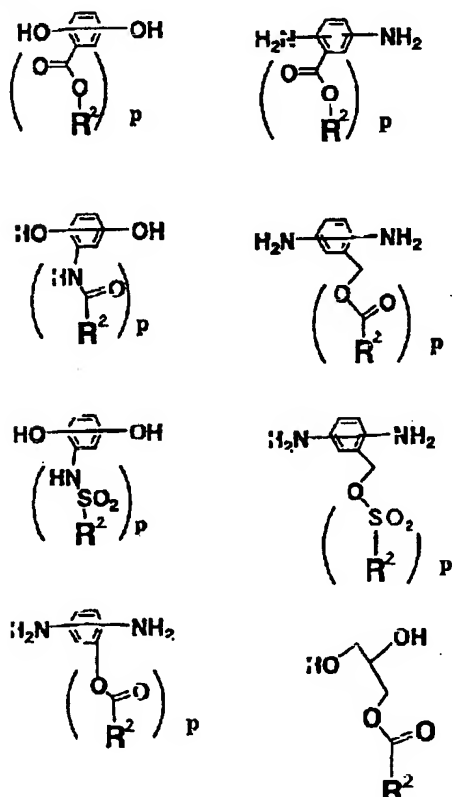
【化47】



【0146】(Yは2価の有機基) 次に上記のジカルボン酸と下式:

【0147】

【化48】



【0148】(式中Zは、 $-CH_2CH(COOR^2)CH(COOR^2)CH_2-$ 、 $-CH_2CH(OCOR^2)CH(OCOR^2)CH_2-$ 、 $-CH_2C(CH_2COOR^2)_2CH_2-$ 、 $-CH_2C(CH_2OCOR^2)_2CH_2-$ 、 $-CH(CH_2COOR^2)CH(CH_2COOR^2)-$ 、または $-CH(CH_2COOR^2)CH(CH_2OCOR^2)-$ のうちのいずれかである) に示すジオールあるいはジアミンとを縮合剤の存在下で反応させることにより、目的のアルキル基あるいはフルオロアルキル基を有するポリイミドを得ることができる。

【0149】本発明のポリイミドの製造方法は、上述の方法に限定されるものではない。一般式(2-5)、(2-6)および(2-7)の酸二無水物を合成する際に用いたアルキル基あるいはフルオロアルキル基を有するジアミン(または該ジアミンと任意の他のジアミンとの混合物)1当量を、無水トリメリット酸クロライド1当量と、あるいは縮合剤の存在下で無水トリメリット酸1当量と、反応させることにより、アルキル基あるいはフルオロアルキル基を有するポリイミドを得ることができる。

【0150】上記のようにして得られる本発明にかかるポリイミドは、各種の有機添加剤、あるいは無機のフィラー類、あるいは各種の強化剤などを複合して、ポリイミド含有組成物を提供することも可能である。

【0151】上記方法で得られる本発明の新規なポリイミドは吸水率が低いことを一つの特徴とし、種々の用途に好適に用いられ得る。

【0152】本発明のポリイミドの吸水率は、下記実施例1と同様の条件で、ASTM D570に準拠して測定したとき、代表的には1.8%以下、好ましくは1.5%以下である。

【0153】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に例示するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0154】実施例中、ESDAは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、6FDAは、2,2'-ヘキサフルオロプロピリデンジフタル酸二無水物、BAPS-Mは、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、DMAcは、N,N-ジメチルアセトアミド、DMFは、N,N-ジメチルホルムアミドを表す。

【0155】重量平均分子量は、Waters製GPCを用いて以下の条件で測定した。(カラム:Shodex製KD-806M、2本、温度60℃、検出器:RI、流量:1ml/分、展開液:DMF(臭化リチウム0.03M、リン酸0.03M)、試料濃度:0.2wt%、注入量:20μl、基準物質:ポリエチレンオキサライド)吸水率は、ASTM D570に準拠して測定した。

【0156】以下実施例1~9においては、本発明にか

かる酸二無水物およびこれを用いたポリイミドを製造した。

【0157】(実施例1)

2, 5-ジヒドロキシベンゼンカルボキシリックオクタンの合成

2, 5-ジヒドロキシ安息香酸1モル、炭酸セシウム0.5モル、アセトン200ml、水200mlを加え攪拌溶解する。完全に溶解したら濃縮乾燥して、2, 5-ジヒドロキシ安息香酸セシウム1モルを得る。2, 5-ジヒドロキシ安息香酸セシウム85.8g (0.3モル)、ブromoオクタン57.9g (0.3モル)、DMF 300mlを反応容器にとり、窒素気流下、100℃で3時間反応する。反応溶液を濃縮し、水で洗浄後、乾燥して、2, 5-ジヒドロキシベンゼンカルボキシリックオクタン78g (0.29モル)を得た。

【0158】2, 5-(ベンゼンカルボキシリックオクタン)-ジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物の合成

無水トリメリット酸クロライド111.6g (0.53モル)、トルエン600mlを反応容器にとり、窒素気流下約70℃で攪拌し溶解する。2, 5-ジヒドロキシベンゼンカルボキシリックオクタン69.3g (0.26モル)、ピリジン50gをトルエン500mlに溶かし、上記反応容器に滴下する。滴下終了後約2時間窒素下で還流攪拌する。反応終了後容器を氷で冷却し、析出した無水トリメリット酸クロライドとピリジンの塩酸塩を濾過により除き、濾液を濃縮し、得た固形分を無水酢酸により再結晶して、2, 5-(ベンゼンカルボキシリックオクタン)-ジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物120gを得た。

【0159】攪拌機を設置した300mlのセパラブルフラスコにBAPS-M4.32g (0.01モル)、DMAc 30gをとり、実施例1の酸二無水物4.84g (0.01モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。βピコリン0.93g (0.02モル)、無水酢酸5g、DMAc 10gを上記反応溶液に加え、約120℃に加熱し、イミド化した。これらの反応は、窒素気流下で行った。反応終了後、メタノールに投入し、濾別乾燥して、8.2gの黄色のポリイミドの粉末を得た。このポリイミドの粉末の重量平均分子量は、8万であった。ポリイミドをDMFに溶解し、PETフィルム上にキャストし、130℃で5分間乾燥し、PETを剥がしたあとで更に、150℃10分間乾燥して、25ミクロン厚みのフィルムを得た。このフィルムの吸水率は、0.5%であった。

【0160】(実施例2) 実施例1のブromoオクタンをBr-CH₂CH₂(CF₂)₇CF₃に変えた以外は同様にして、2, 5-(ベンゼンカルボキシリックノナデカフルオロオクタン)-ジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物を得た。

【0161】攪拌機を設置した300mlのセパラブルフラスコにBAPS-M4.32g (0.01モル)、DMAc 30gをとり、本実施例の酸二無水物9.48g (0.01モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。βピコリン0.93g (0.02モル)、無水酢酸5g、DMAc 10gを上記反応溶液に加え、約120℃に加熱し、イミド化した。これらの反応は、窒素気流下で行った。反応終了後、メタノールに投入し、濾別乾燥して、13gの黄色のポリイミドの粉末を得た。このポリイミドの粉末の重量平均分子量は、8万であった。実施例1と同様にし、フィルムを作成し、吸水率を測定したところ、0.4%であった。

【0162】(実施例3) 2, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 6-ジカルボキシリックオクタンの合成

2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸0.5モル、炭酸セシウム0.5モル、アセトン200ml、水200mlを加え攪拌溶解する。完全に溶解したら濃縮乾燥して、2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸セシウム0.5モルを得る。2, 5-ジヒドロキシテレフタル酸セシウム46.2g (0.1モル)、ブromoオクタン38.62g (0.2モル)、DMF 400mlを反応容器にとり、窒素気流下、100℃で3時間反応する。反応溶液を濃縮し、水で洗浄後、乾燥して、2, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 6-ジカルボキシリックオクタン40.1g (0.95モル)を得た。

【0163】2, 5-(ベンゼン-1, 6-ジカルボキシリックオクタン)-ジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物の合成

無水トリメリット酸クロライド35.8g (0.17モル)、トルエン200mlを反応容器にとり、窒素気流下約70℃で攪拌し溶解する。2, 5-ジヒドロキシベンゼン-1, 6-ジカルボキシリックオクタン33.8g (0.08モル)、ピリジン16gをトルエン150mlに溶かし、上記反応容器に滴下する。滴下終了後約2時間窒素下で還流攪拌する。反応終了後容器を氷で冷却し、析出した無水トリメリット酸クロライドとピリジンの塩酸塩を濾過により除き、濾液を濃縮し、得た固形分を無水酢酸により再結晶して、2, 5-(ベンゼン-1, 6-ジカルボキシリックオクタン)-ジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物38.5gを得た。

【0164】攪拌機を設置した300mlのセパラブルフラスコにBAPS-M4.32g (0.01モル)、DMAc 30gをとり、本実施例の酸二無水物7.7g (0.01モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。βピコリン0.93g (0.02モル)、無水酢酸5g、DMAc 10gを上記反応溶液に加え、約120℃に加熱し、イミド化した。これらの反応は、窒素気流下で行った。反応終了

後、メタノールに投入し、汙別乾燥して、11.2gの黄色のポリイミドの粉末を得た。このポリイミドの粉末の重量平均分子量は、8万であった。実施例1と同様に、フィルムを作成し、吸水率を測定したところ、0.3%であった。

【0165】(実施例4)

2,4-ジヒドロキシベンズアニリドオクタン¹の合成
2,4-ジヒドロキシアニリン37.5g(0.3モル)、トリエチルアミン40.4g(0.4モル)、水200mlを反応容器にとり、窒素気流下で激しく攪拌した。ペラルゴン酸クロライド53.0g(0.3モル)をTHF(テトラヒドロフラン)200mlに溶かし、上記反応溶液に加え、引き続き激しく攪拌した。THF層を分液ロートで分け、無水硫酸マグネシウムで脱水後、濃縮乾燥し、再結晶により精製し2,4-ジヒドロキシベンズアニリドオクタン¹53.0gを得た。

【0166】2,4-(ベンズアニリドオクタン)-ジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物の合成

無水トリメリット酸クロライド84.2g(0.4モル)、トルエン500mlを反応容器にとり、窒素気流下約70℃で攪拌し溶解する。2,4-ジヒドロキシベンズアニリドオクタン¹53.0g(0.2モル)、ピリジン40g(0.5モル)をトルエン500mlに溶かし、上記反応容器に滴下する。滴下終了後約2時間窒素下で還流攪拌する。反応終了後容器を水で冷却し、析出した無水トリメリット酸クロライドとピリジンの塩酸塩を汙過により除き、汙液を濃縮し、得た固形分を無水酢酸により再結晶して、2,4-(ベンズアニリドオクタン)-ジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物74.0gを得た。

【0167】攪拌機を設置した300mlのセパラブルフラスコにBAPS-M4.32g(0.01モル)、DMAc30gをとり、本実施例の酸二無水物4.84g(0.01モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。βピコリン0.93g(0.02モル)、無水酢酸5g、DMAc10gを上記反応溶液に加え、約120℃に加熱し、イミド化した。これらの反応は、窒素気流下で行った。反応終了後、メタノールに投入し、汙別乾燥して、8.5gの黄色のポリイミドの粉末を得た。このポリイミドの粉末の重量平均分子量は、7万であった。実施例1と同様に、フィルムを作成し、吸水率を測定したところ、0.9%であった。

【0168】(実施例5)実施例4のペラルゴン酸クロライドをオクタン sulfon 酸クロライドにかえ同様に、2,4-(ベンズ sulfon 酸アミドオクタン)-ジベンゾエート-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物を得た。

【0169】攪拌機を設置した300mlのセパラブル

フラスコにBAPS-M4.32g(0.01モル)、DMAc30gをとり、本実施例の酸二無水物6.49g(0.01モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。βピコリン0.93g(0.02モル)、無水酢酸5g、DMAc10gを上記反応溶液に加え、約120℃に加熱し、イミド化した。これらの反応は、窒素気流下で行った。反応終了後、メタノールに投入し、汙別乾燥して、10gの黄色のポリイミドの粉末を得た。このポリイミドの粉末の重量平均分子量は、8万であった。実施例1と同様に、フィルムを作成し、吸水率を測定したところ、0.9%であった。

【0170】(実施例6)実施例1の2,5-ジヒドロキシ安息香酸を3,5-ジアミノ安息香酸にかえた他は同様に、3,5-(ベンゼンカルボキシリックオクタン)-ジベンズアミド-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物を得た。

【0171】攪拌機を設置した300mlのセパラブルフラスコにBAPS-M4.32g(0.01モル)、DMAc30gをとり、本実施例の酸二無水物6.1g(0.01モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。βピコリン0.93g(0.02モル)、無水酢酸5g、DMAc10gを上記反応溶液に加え、約120℃に加熱し、イミド化した。これらの反応は、窒素気流下で行った。反応終了後、メタノールに投入し、汙別乾燥して、9.5gの黄色のポリイミドの粉末を得た。このポリイミドの粉末の重量平均分子量は、9万であった。実施例1と同様に、フィルムを作成し、吸水率を測定したところ、1.1%であった。

【0172】(実施例7)3,5-ジニトロベンジルアルコール39.6g(0.2モル)、ピリジン23.7g(0.3モル)メチルエチルケトン200mlを反応容器にとり、窒素気流下約70℃で攪拌し溶解する。ペラルゴン酸クロライド35.3g(0.2モル)をメチルエチルケトン100mlに溶かし、上記反応容器に滴下する。滴下終了後約2時間窒素下で還流攪拌する。反応終了後容器を放冷し、ピリジンの塩酸塩を汙過により除き、汙液を濃縮し、カラム精製し、ペラルゴン酸-3,5-ジニトロベンジルエステル50.8gを得た。ペラルゴン酸-3,5-ジニトロベンジルエステル3.8g触媒(活性炭に5%パラジウムを担持させたもの)4gを水素添加装置にとり、水素により還元し、汙別濃縮してペラルゴン酸-3,5-ジアミノベンジルエステル27.8g(0.1モル)を得た。

【0173】無水トリメリット酸クロライド42.1g(0.2モル)、メチルエチルケトン300mlを反応容器にとり、窒素気流下、氷冷して攪拌する。ペラルゴン酸-3,5-ジアミノベンジルエステル27.8g(0.1モル)、ピリジン23.7(0.3モル)をメ

チルエチルケトン300mlに溶かし、上記反応容器に滴下する。滴下終了後約2時間窒素下で氷冷攪拌し、2時間還流攪拌する。反応終了後容器を氷で冷却し、ピリジンの塩酸塩を濾過により除き、濾液を濃縮し、得た固形分を無水酢酸により再結晶して、3, 5-(ベンジルペラルゴエート)-ジベンズアミド-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物48gを得た。

【0174】攪拌機を設置した300mlのセパラブルフラスコにBAPS-M4. 32g (0.01モル)、DMAc 30gをとり、本実施例の酸二無水物6. 3g (0.01モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。 β ピコリン0. 93g (0.02モル)、無水酢酸5g、DMAc 10gを上記反応溶液に加え、約120℃に加熱し、イミド化した。これらの反応は、窒素気流下で行った。反応終了後、メタノールに投入し、濾別乾燥して、9. 8gの黄色のポリイミドの粉末を得た。このポリイミドの粉末の重量平均分子量は、8万であった。実施例1と同様にし、フィルムを作成し、吸水率を測定したところ、1. 2%であった。

【0175】(実施例8) 実施例7のペラルゴン酸クロライドをオクタンスルホン酸クロライドにかえた他は同様にして、3, 5-(ベンジルオクタンスルホン酸エステル)-ジベンズアミド-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物を得た。

【0176】攪拌機を設置した300mlのセパラブルフラスコにBAPS-M4. 32g (0.01モル)、DMAc 30gをとり、本実施例の酸二無水物6. 2g (0.01モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。 β ピコリン0. 93g (0.02モル)、無水酢酸5g、DMAc 10gを上記反応溶液に加え、約120℃に加熱し、イミド化した。これらの反応は、窒素気流下で行った。反応終了後、メタノールに投入し、濾別乾燥して、10gの黄色のポリイミドの粉末を得た。このポリイミドの粉末の重量平均分子量は、8万であった。実施例1と同様にし、フィルムを作成し、吸水率を測定したところ、1. 3%であった。

【0177】(実施例9) 攪拌機を設置した2000mlのセパラブルフラスコに(3, 5-ジアミノベンゾエート)オクタン26. 4g (0.1モル)、DMAc 400gをとり、実施例1で合成した2, 5-(ベンゼンカルボキシリックオクタン)-ジベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物48. 4g

(0.1モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続けた。 β ピコリン9. 3g、無水酢酸50g、DMAc 100gを上記反応溶液に加え、約120℃に加熱し、イミド化した。これらの反応は、窒素気流下で行った。反応終了後、メタノールに投入し、濾別乾燥して、69gの黄色のポリイミドの粉末を得た。このポリイミドの粉末の重量平均分子量は、10万であった。実施例1と同様にし、フィルムを作成し、吸水率を測定したところ、0. 2%であった。

【0178】(比較例1) 攪拌機を設置した200mlのセパラブルフラスコにBAPS-M43. 2g (0.1モル)、DMAc 160gをとり、ピロメリット酸二無水物21. 8g (0.1モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。ポリアミド酸溶液100gと β ピコリン9. 3g (0.02モル)、無水酢酸20g、DMAc 20gを混合し、アルミ箔にキャストし、100℃2分間乾燥し、アルミ箔からポリイミドフィルムを剥がし、ピン枠に固定し、200℃2分、300℃2分400℃2分乾燥して、25ミクロン厚みのポリイミドフィルムを得た。ポリイミドは、溶媒に溶解しないため、重量平均分子量を測定することはできなかった。吸水率は、2. 8%であった。

【0179】(比較例2) 攪拌機を設置した2000mlのセパラブルフラスコに(3, 5-ジアミノベンゾエート)オクタン26. 4g (0.1モル)、DMAc 400gをとり、ピロメリット酸二無水物21. 8g (0.1モル)を一気に激しく攪拌しながら加え、このまま30分間攪拌を続け、ポリアミド酸溶液を得た。ポリアミド酸溶液100gと β ピコリン9. 3g (0.02モル)、無水酢酸20g、DMAc 20gを混合し、アルミ箔にキャストし、100℃2分間乾燥し、アルミ箔からポリイミドフィルムを剥がし、ピン枠に固定し、200℃2分、300℃2分乾燥して、25ミクロン厚みのポリイミドフィルムを得た。ポリイミドは、溶媒に溶解しないため、重量平均分子量を測定することはできなかった。吸水率は、2%であった。

【0180】

【発明の効果】本発明によれば、低減された吸水性を有する、アルキル基あるいはフルオロアルキル基を有する置換基で置換された新規なポリイミドが提供される。さらに本発明によれば、この新規ポリイミドの製造方法、および製造に使用する新規な酸二無水物が提供される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C037 RA02 RA03 RA07 RA09
4J043 PA02 PA04 PA19 PC075
PC076 PC165 PC166 PC185
PC186 QB15 QB26 QB31
QB32 QB33 QB68 RA06 RA24
RA35 SA01 SA06 SA61 SA63
SA71 SA72 SA81 SB01 SB02
TA11 TA12 TA21 TA25 TA31
TA32 TA33 TA47 TA48 TA49
TA51 TA74 TB01 TB02 UA041
UA081 UA121 UA131 UA132
UA142 UA241 UA261 UA432
UA621 UA651 UA672 UB011
UB121 UB171 UB172 UB232
UB351 UB392 VA011 VA021
VA041 VA051 VA081 WA09
WA16 XA16 XA17 XA19 ZA04